

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-56573

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 59/14
59/40
59/56

識別記号

NHF
NHX
NJD

庁内整理番号

8416-4 J
8416-4 J
8416-4 J

②④公告 平成3年(1991)8月28日

発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 エポキシ樹脂組成物

②特 願 昭58-247642

⑤公 開 昭60-141712

②出 願 昭58(1983)12月28日

③昭60(1985)7月26日

⑦発 明 者 山 本 拓 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内
⑦発 明 者 鈴 木 利 道 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内
⑦発 明 者 浦 塚 功 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内
⑦発 明 者 阿 蘇 品 英 志 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
社内
⑦出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
審 査 官 中 島 庸 子

1

2

⑯特許請求の範囲

1 主剤成分と硬化剤成分とからなる二液型のエポキシ樹脂組成物であつて、主剤成分がエポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム質ポリマーとから得られるゴム変性エポキシ樹脂またはこれとエポキシ樹脂との混合物を主成分(a)とするもので、かつ該主成分(a)中のゴム質ポリマー含有率が3~30重量%であり、硬化剤成分が上記主成分(a)100重量部に対して、(b)ポリエーテルポリアミン5~30重量部、(c)ジシアンジアミド2~20重量部及び(d)3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体0.5~5重量部を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

2 3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体が、3-(p-クロルフエニル)-1, 1-ジメチル尿素または3-(3, 4-ジクロルフエニル)-1, 1-ジメチル尿素である特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、速硬化性でその硬化物が耐熱性、接着性および耐衝撃性に優れた二液型のエポキシ樹脂組成物に関するものである。

エポキシ樹脂は、電気絶縁性、耐熱性、防食性、接着性などの優れた特性を有しており、その使用形態も液状、ペースト状、シート状、粉末状と選べるため各種の分野で使用されている。また各種の配合が可能であり、使用目的に応じて硬化物特性を種々変えることが可能であることも幅広く使用されている一つの理由となつている。

このようなエポキシ樹脂の硬化剤成分として、ジシアンジアミドを硬化剤とし3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体を硬化促進剤として用いたものが、速硬化性でかつ耐熱性および接着性に好結果を与えるものとして知られている。かかる硬化剤成分は、潜在性硬化剤として一般に一液型つまりエポキシ樹脂からなる主剤成分と硬化剤成分とを予め混合した一液タイプとして使用されているが、長期間保存できないという問題があつた。

そこでかかる主剤成分と硬化剤成分とを使用前では分離しておき使用時に両者を混合するという試みがなされているが、この硬化剤成分は固体であるため固液混合となり、均一混合性に欠け接着力の低下やばらつきが生じるのを避けられないと

いう欠点があった。

さらに硬化物の特性として耐衝撃性が要求される場合があり、従来のエポキシ樹脂組成物では上記のように速硬化性でその硬化物が耐熱性、接着性、さらに耐衝撃性を全て満足するようなものはないのが現状である。

本発明者らは、かかる従来技術の欠点を解決するために鋭意研究した結果、主剤成分としてゴム変性エポキシ樹脂またはこれとエポキシ樹脂との混合物を用い、さらに硬化剤成分としてジシアンジアミドと3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体の両成分以外に特定量のポリエーテルポリアミンを用いることにより、上記両成分の長所を生かしつつ硬化剤成分を液状とすることができ、この硬化剤成分と主剤成分とを均一に混合することができるため、速硬化性でしかもその硬化物は耐熱性、接着性、さらに耐衝撃性に優れていることを見だして本発明に至ったものである。

即ち本発明は、主剤成分と硬化剤成分とからなる二液型のエポキシ樹脂組成物であつて、主剤成分がエポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム質ポリマーとから得られるゴム変性エポキシ樹脂またはこれとエポキシ樹脂との混合物を主成分(a)とするもので、かつ該主成分(a)中のゴム質ポリマー含有率が3~30重量%であり、硬化剤成分が上記主成分(a)100重量部に対して、(b)ポリエーテルポリアミン5~30重量部、(c)ジシアンジアミド2~20重量部及び(d)3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体0.5~5重量部を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物に関するものである。

本発明における主剤成分は、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム質ポリマーとから得られるゴム変性エポキシ樹脂、またはこのゴム変性エポキシ樹脂の一部もしくは大部分を通常のエポキシ樹脂で置き換えてなる混合物を主成分(a)とするもので、かかる主成分(a)中のゴム質ポリマー含有率は3~30重量%、好ましくは5~20重量%である。ここでゴム質ポリマー含有率とは、主成分(a)中のエポキシ樹脂量をA部、カルボキシル基含有ゴム質ポリマー量をB部としたとき、

$B / (A + B) \times 100$ 重量%で示される値である。ゴム質ポリマー含有率が小さいと本発明の組成物から得られる硬化物の耐衝撃性が劣り本発明

の効果が得られず、またゴム質ポリマー含有率が大きすぎると耐熱性、接着性等の特性に劣るようになるからである。

このようなゴム変性エポキシ樹脂を製造するためのエポキシ樹脂、及び混合物とする際に用いるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好適であるが、その他ビスフェノールF型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等を単独もしくは2種以上混合して使用することもできる。これらのエポキシ樹脂は通常常温で液状のものが用いられるが、主剤成分を液状とできる範囲内で固形のものを併用することもできる。かかるエポキシ樹脂のエポキシ当量は通常100~3500程度のものが用いられ、1分子中に平均2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。

本発明で用いるカルボキシル基含有ゴム質ポリマーとしては、分子構造がリニアなもの好ましく、通常数平均分子量が1000~5000、好ましくは3000~4000、また1分子当たり含有するカルボキシル基の平均的な数が、通常1.5~2.5、好ましくは1.8~2.4であり、分子両末端にカルボキシル基を有するものが好ましく使用される。このようなカルボキシル基含有ゴム質ポリマーの好適な例として、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、カルボキシル基含有ブタジエンゴム等が挙げられ、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムの具体例として Hycar - CTBN 類 (B. F. Goodrich Chemical社製; アクリルニトリル含有量約10~30重量%、カルボキシル基含有量1.9~2.4、数平均分子量3400) の品番 1300X8、1300X9、1300X13、1300X15等を挙げることができ、カルボキシル基含有ブタジエンゴムとして日本曹達社製の NISSO-PB C-1000およびC-2000等を挙げる事ができる。

上記エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ゴム質ポリマーとからゴム変性エポキシ樹脂を得るには、カルボキシル基1当量に対してエポキシ基2.3当量以上となるように両成分を70~160℃程度で0.5~4時間熔融混合することにより得ることができる。このとき得られたゴム変性エポキシ樹脂は実質的にカルボキシル基を含有しないものと

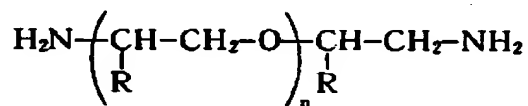
5

される。しかしながら一般的に初期カルボキシル基の10重量%以下程度の未反応のカルボキシル基が少々残存していても本発明において使用可能である。

このようにして得られたゴム変性エポキシ樹脂は、ゴム質ポリマーのカルボキシル基がすべてあるいは大部分エポキシ基と反応後もエポキシ樹脂としての反応性を保持する必要がある。このゴム変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は200~4000、好ましくは250~2000とされる。

本発明における硬化剤成分は、常温で液状であつて、前記主成分(a)に対して特定量のポリエーテルポリアミン、ジシアンジアミドおよび3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体を含むものである。

本発明において硬化剤として用いるポリエーテルポリアミンは、以下の一般式で表される。



(ここでnは1~50の整数、RはH又はアルキル基等の有機基である。)

かかるポリエーテルポリアミンは、常温で液状であつてジシアンジアミドおよび3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体を溶解（もしくは分散）させるものであり、数平均分子量が500~5000、好ましくは1000~5000のものを前記主成分(a)100重量部に対して5~30重量部の範囲で用いる。5重量部未満では本発明の効果が得られず、30重量部を越えると硬化物の耐熱性および接着性が低下するため不適当である。

またジシアンジアミドは、前記主成分(a)100重量部に対して2~20重量部の範囲で用いられる。2重量部未満では硬化促進剤を用いても硬化が遅くなると共に耐熱性が低下する。また20重量部を越えると過剰のジシアンジアミドが未反応で残留しやすく耐熱水性に劣るので不適当である。

硬化促進剤として用いる3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体は、前記主成分(a)100重量部に対して0.5~5重量部の範囲である。0.5重量部未満では硬化が遅くなると共に耐熱性が低下し、5重量部を越えると硬化時に発泡が起こつて均一な硬化物がえられない。上記3-置換

6

フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体としては、3-(p-クロルフエニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロルフエニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(p-ブロムフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(p-アニシル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(p-ニトロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素等を挙げることができるが、入手しやすさや安全性の面で3-(p-クロルフエニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロルフエニル)-1, 1-ジメチル尿素が好ましい。

なお本発明においては、シリカ、クレー、石こう、炭酸カルシウム、石英粉、カオリン、マイカ、アルミナ、水和アルミナ、タルク、ドロマイド、ジルコン、チタン化合物、モリブデン化合物、アンチモン化合物等の充填剤、シラン系カップリング剤として XSiY_3 (Xはビニル基、メタアクリロプロピル基、アミノアルキル基、メルカプトアルキル基、エポキシアルキル基等の非加水分解型の有機基、Yはたとえばハロゲン、アルコキシ基等の加水分解基)で表わされるシラン化合物、顔料、老化防止剤等の種々の添加剤を主剤成分あるいは硬化剤成分に配合することも可能である。

このように構成してなる本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化剤成分として特定量のポリエーテルポリアミンを用いることによつて、ジシアンジアミドおよび3-置換フェニル-1, 1-ジメチル尿素誘導体の長所を生かしつつ二液型とすることができ、保存性の向上を図れると共にこのような硬化剤成分を使用時に主剤成分と混合すれば液液混合であるため極めて均一に混合でき、速硬化性でかつその硬化物は耐熱性、接着性にすぐれているという利点がある。またポリエーテルポリアミンは他の成分に比して比較的分子量が大きいいため主剤成分に対しかなり多い割合で用いることができるため、硬化剤成分の増量効果によつて主剤成分との均一混合性に好結果をもたらす、さらに可使時間が長くなるという利点もある。

また主剤成分が特定量のゴム質ポリマーを含むゴム変性エポキシ樹脂またはこれとエポキシ樹脂との混合物を主成分とするものであるため、加熱硬化時に海島構造を形成して、ゴム相が硬化時の残留応力を緩和することによりエポキシ樹脂

硬化物の欠陥を無くすると共にエネルギー吸収能力が大きく耐衝撃性が得られるという利点がある。

以上に述べた如く本発明のエポキシ樹脂組成物は、二液型で保存性にすぐれ、しかも速硬化性でかつその硬化物は耐熱性、接着性及び耐衝撃性に優れているため、種々の成形用、注型用、含浸用、接着用等の用途に用いることができる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお実施例中の部は重量部を示す。

実施例 1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シエルエポキシ社製、商品名；エピコート828、エポキシ当量約190）50部およびカルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエン共重合ゴム（B.F. Goodrich Chemical 社製、商品名；Hycar CTBN1300X8、数平均分子量3400、平均カルボキシル基数1.9）50部を溶解混合釜中で150℃で3時間反応を行わせ、ゴム変性エポキシ樹脂を得た。このゴム変性エポキシ樹脂15部、エピコート828(前出) 85部を常温で1時間混合を行い主剤成分とした。

次にポリエーテルポリアミン（三井石油化学エポキシ社製、商品名；エボミックQ693、数平均分子量1700）10部、ジシアンジアミド8部、3-（3，4-ジクロルフエニル）-1，1-ジメチル尿素2部を溶解混合釜中で常温で1時間混練し、さらに3本ロールに通して硬化剤成分とした。

上記主剤成分と硬化剤成分とを混合し、150℃で30分間加熱硬化して得られた硬化物の特性を第1表に示す。

比較例 1～6

主剤成分は実施例1と同様とし、硬化剤成分はそれぞれの成分の配合量を第1表に従って変えて実施例1と同様に調整した。この主剤成分と硬化剤成分とを第1表に従って混合し実施例1と同様に加熱後の硬化物特性を第1表に示す。

比較例 7

実施例1で得たゴム変性エポキシ樹脂5部、エピコート828(前出) 95部を用いて主剤成分を調整する以外は実施例1と同様にして得た硬化物特性を第1表に示す。

比較例 8

主剤成分を実施例1で得たゴム変性エポキシ樹脂100部のみとする以外は実施例1と同様にして得た硬化物特性を第1表に示す。

実施例 2

エピコート828(前出) 80部およびHycar CTBN 1300X8(前出) 20部を溶解混合釜中で170℃で1.5時間反応を行わせ、ゴム変性エポキシ樹脂を得た。このゴム変性エポキシ樹脂100部、シランカップリング剤（信越化学社製、商品名；KBM403）1部、タルク（朝倉粉剤社製、商品名；S-タクル）20部を溶解混合釜中で常温で1時間混練し、さらに3本ロールに通して主剤成分とした。

次にエボミックQ693(前出) 5部、ジシアンジアミド15部、3-（p-クロルフエニル）-1，1-ジメチル尿素1部を溶解混合釜中で常温で1時間混練し、さらに3本ロールに通して硬化剤成分とした。

上記主剤成分と硬化剤成分とを混合し、150℃で30分間加熱硬化して得られた硬化物の特性を第2表に示す。

比較例 9

硬化剤成分としてエボミックQ693のみを用いて主剤成分/硬化剤成分を2/1(重量比)で混合する以外は実施例2と同様にして得られた硬化物の特性を第2表に示す。

比較例 10

硬化剤成分としてジシアンジアミド15部と3-（p-クロルフエニル）-1，1-ジメチル尿素1部とをドライブレンドしたものをを用いて主剤成分/硬化剤成分を6/1(重量比)で混合する以外は実施例2と同様にして得られた硬化物の特性を第2表に示す。

実施例 3

エピコート828(前出) 80部およびカルボキシル基含有ブタジエンゴム（日本曹達社製、商品名；NISSO-PB C-2000、平均カルボキシル基数2）20部を溶解混合釜中で160℃で2時間反応を行わせ、ゴム変性エポキシ樹脂を得た。このゴム変性エポキシ樹脂20部、エピコート828 60部、エピコート1001(油化シエルエポキシ社製) 20部、炭酸カルシウム（日東粉化社製、商品名；SS-70）20部を溶解混合釜中で50℃で1時間混練し、室温まで冷却後さらに3本ロールに通して主剤成

分とした。

次にエポミックQ693(前出) 20部、ジシアンジアミド5部、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素3部を溶解混合釜中で常温で1時間混練し、さらに3本ロールに通して硬化剤成分とした。

上記主剤成分と硬化剤成分とを混合し、150℃

で30分間加熱硬化して得られた硬化物の特性を第2表に示す。

上記実施例及び比較例から明らかなように、本発明のエポキシ樹脂組成物は速硬化性でかつその硬化物は耐熱性、接着性及び耐衝撃性に優れていることがわかる。

第

1

表

| | | | 実施例1 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-------|---------------------------------------|-----------------------------|-----------|------|------|------|------|------|---------|------|------|
| 配合 | 主剤 | エピコート828 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 95 | 0 |
| | | ゴム変性エポキシ樹脂 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 5 | 100 |
| | 硬化剤 | エポミックQ693 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 40 | 3 | 10 | 10 |
| | | ジシアンジアミド | 8 | 25 | 1 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | | 3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素 | 2 | 2 | 2 | 0.2 | 6 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 硬化条件 | | | 150℃×30分間 | | | | | | | | |
| 硬化性 | | | 完全硬化 | 完全硬化 | 未硬化 | 未硬化 | 発泡 | 完全硬化 | 完全硬化 | 完全硬化 | 完全硬化 |
| 硬化物特性 | 剪断接着力(kg/cm ²)(※1) | | 220 | 200 | — | — | — | 130 | 100~170 | 210 | 120 |
| | ガラス転移温度(℃) | | 102 | 97 | — | — | — | 62 | 105 | 106 | 58 |
| | シャルピー衝撃強さ(kg・cm/cm ²)(※2) | | 50 | 44 | — | — | — | 47 | 45 | 27 | 54 |
| | 煮沸試験重量減少率(％)(※3) | | 1.6 | 9.1 | — | — | — | 1.8 | 1.5 | 1.6 | 2.3 |

(※1) JIS-K6850に準じて測定。被着体としては鋼板(SPCC-SD、縦100×横25×厚み1.6mm)を用いた。

(※2) JIS-K6911に準じて測定。

(※3) 縦100×横100×厚み1mmの硬化試験片を100℃の水中で煮沸し、24時間後の重量変化を測定した。

第 2 表

| | | 実施例2 | 比較例9 | 比較例10 | 実施例3 |
|-------|--|----------|------|--------|------|
| 硬化条件 | | 150℃×30分 | | | |
| 硬化性 | | 完全硬化 | 未硬化 | 完全硬化 | 完全硬化 |
| 硬化物特性 | 剪断接着力(kg/cm^2)(※1) | 170 | — | 90~150 | 220 |
| | ガラス転移温度(℃) | 84 | — | 78 | 97 |
| | シャルピー衝撃強さ($\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$)(※2) | 72 | — | 58 | 67 |

(※1)、(※2)は第1表と同じである。